

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平3-119015

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

C 08 F 287/00

2/48

G 03 F 7/039

H 05 K 3/06

識別記号

MQX

MDM

J

庁内整理番号

7142-4J

8215-4J

7124-2H

6921-5E

⑭ 公開 平成3年(1991)5月21日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全10頁)

⑮ 発明の名称 ポジ型ドライフィルムフォトレジスト組成物

⑯ 特願 平1-257040

⑰ 出願 平1(1989)10月3日

⑱ 発明者 中野 義知 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

⑲ 発明者 榎森 俊一 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

⑳ 発明者 加田 真澄 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

㉑ 発明者 伊藤 慧 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

㉒ 出願人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉓ 代理人 弁理士 中谷 守也

## 明細書

## 1. 発明の名称

ポジ型ドライフィルムフォトレジスト

組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) 下記 (a) ~ (c) の各成分をそれぞれに記載の割合で含有してなるポジ型ドライフィルムフォトレジスト組成物。

(a) カルボキシル基 (無水カルボキシル基を含む) を有しないラジカル重合性不飽和单量体から形成された重合度20~5000の高分子鎖セグメントと、カルボキシル基 (無水カルボキシル基を含む) を有するラジカル重合性不飽和单量体を少なくとも40モル%含有するラジカル重合性不飽和单量体から形成された重合度20~5000の高分子鎖セグメントとを含有するA B型又はABA型ブロック共重合体を95~5重量部。

(b) アルカリ可溶性ポリフェノールを5~95重量部。

(c) ポジ型感光剤を1~100重量部。

(2) (b) アルカリ可溶性ポリフェノールが、アルキル置換フェノール類とアルデヒド類との縮合反応で得られた数平均分子量1500以上のノボラック型ポリフェノールである第1請求項記載のフォトレジスト組成物。

(3) (b) アルカリ可溶性ポリフェノールが、ビスフェノール類とアルデヒド類との縮合反応で得られたポリフェノールである第1請求項記載のフォトレジスト組成物。

(4) アルデヒド類が、ホルムアルデヒドである第2請求項又は第3請求項記載のフォトレジスト組成物。

(5) アルデヒド類が、ヒドロキシ芳香族アルデヒドである第2請求項又は第3請求項記載のフォトレジスト組成物。

(6) ポジ型感光剤が、キノンジアジド化合物である第1請求項~第5請求項の各項のいずれかに記載のフォトレジスト組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## (a) 発明の目的

## (産業上の利用分野)

本発明は、鍍刻によって印刷回路や画像を形成する際に用いられるラミネートタイプのポジ型ドライフィルムフォトレジスト組成物に関する。

## (従来技術)

プリント基板製造時の導体回路パターンは、主としてフォトレジスト皮膜を用いて形成され、それにより複雑な回路も大量、正確、かつ安価に形成できるようになった。

そして、通常の回路基板は、従来、次のようにして製造されている。すなわち、銅箔を表面に張った基板に感光性のフォトレジストを塗布して皮膜を作り、その上に必要な回路パターンを描いた透明フィルムマスクを置き、紫外線で露光する。このとき潜像が形成される。次いでマスクを除き、有機溶剤、水又はアルカリ水溶液などで洗い、現像することによりパターンが形成される。このとき、露光部分が残り、未露光部分が除かれるものをネガ型、逆に露光部分が除かれ、未露光部分が残るものをポジ型と称する。次いで、レジストで

被覆されていない部分の銅をエッチング液で除去すると、残った銅が回路パターンになる。

近年、ポリエステル等の支持体フィルムに、フィルム状のフォトレジスト組成物（ドライフィルム）を挟んだものが供給されるようになり、使用時には、そのドライフィルムフォトレジストを銅張板上に貼り合わせることにより基板上にフォトレジスト皮膜を形成させる。この方法によるときは、有機溶剤に溶解したフォトレジスト溶液を塗布してフォトレジスト皮膜を形成させる湿式レジスト方式と較べて、工程が簡略化され、生産性を向上できる。

このようなドライフィルムフォトレジストとしては、従来、ネガ型のものが多用されてきた。たとえば、米国特許第3,469,982号明細書には、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを重合したポリマーを基材とし、これに重合性アクリル系モノマーを付加することにより、ネガ型ドライフィルムフォトレジストを製造する方法が記載されている。このネガ型のレジストは、解像度が

低く、最近の回路パターンの細密化の要求に対応できなくなった。

その改良としてのポジ型ドライフィルムフォトレジストとして、米国特許第4,193,797号明細書には、メチルメタクリレートとヒドロキシエチルメタクリレートとのコポリマーに、2-ジアゾ-1-ナフトール-4-スルホニルクロリドを付加したポリマーを用いるか、又はメチルメタクリレートとヒドロキシエチルメタクリレートとのコポリマーに、感光剤としてポジ型ビスジアゾニウム塩を加えたポジ型ドライフィルムフォトレジストが記載されている。

また、米国特許第4,571,374号明細書には、フェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂、ステレン、エチルアクリレート、アクリル酸のコポリマー及びイソシアネート化合物の混合物に、プロピレングリコール、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン-ビス-（ナフトキノン-（1,2）-ジアジド-（2）-5-スルホネート）を加えたポジ型ドライフィルムフォトレジストが記載されている。

しかし、従来のネガ型フォトレジストは、アクリル基の光重合を利用するものであるので、酸素による硬化阻害が起こる。この硬化阻害を防ぐために、酸素不透性フィルムや添加剤を用いて露光時の酸素の影響を除く工夫がされている。しかし、これらの手段を用いると解像度が悪くなり、最近の回路パターンの精密細線化の要求にこたえることができない。

一方、ポジ型フォトレジストは、上記の酸素による阻害が起きないので微細パターンを描くことができるが、通常のポジ型ドライフィルムは、柔軟性に乏しく、銅張板上に接着するときに衝撃によりクラックが入ったり、充分に密着せず、剥離を起こす等の欠点があった。これは、その樹脂（多くの場合にアクリル系又はメタクリル系共重合体樹脂）が、アルカリ可溶性を付与せしめるために、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸などのカルボキシル基を含むモノマーを共重合させていて、その共重合によって樹脂の柔軟性が失なわれる、ためである。樹脂に柔軟性を与える

ために、たとえば炭素数の多いアルコール残基を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを共重合させると、ガラス転移温度( $T_g$ )が低くなり、べたつくようになり、露光時にパターンを描いたマスクフィルムを重ねたときに、そのマスクにレジストフィルムが粘着して、汚染が起ることになる。

#### (発明の課題)

本発明は、柔軟性、接着性がよくて、凹凸のある基板にもよく密着し、しかも常温前後では粘着性が少なくて、画像の焼付け時にマスクフィルムを密着させることができ、そのために鮮明な画像を焼付けることができ、ひいては高解像度の画像パターンを与えることのできるポジ型ドライフィルムフォトレジスト組成物を提供しようとするものである。

#### (b) 発明の構成

##### (課題の解決手段)

本発明のポジ型ドライフィルムフォトレジスト組成物は、下記の(a)～(c)の各成分をそれ

本発明のブロック共重合体におけるカルボキシル基(無水カルボキシル基を含む。以下同様)を有しないラジカル重合性不飽和単量体(単量体1個)を代表的に $M'$ で表わし、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体を少なくとも40モル%含有するラジカル重合性不飽和単量体(単量体1個)を代表的に $M^2$ で表わすと、本発明におけるカルボキシル基を有しないラジカル重合性不飽和単量体から形成される重合度20～5000の高分子鎖セグメントは、式 $\leftarrow M' \rightarrow_m \leftarrow M^2 \rightarrow_n \leftarrow M' \rightarrow_l \cdots$ (式中、重合度 $m = 20 \sim 5000$ )で表わすことができる。また、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体を少なくとも40モル%含有するラジカル重合性不飽和単量体から形成される重合度20～5000の高分子鎖セグメントは、式 $\leftarrow M^2 \rightarrow_n \leftarrow M' \rightarrow_m \cdots$ (式中、重合度 $n = 20 \sim 5000$ )で表わすことができる。

そして、本発明のAB型又はABA型ブロック共重合体は、これらをこのような模式的方法を用いて表わすと、下記の各式で表わすことができ、

それに記載の割合で含有してなる組成物である。

(a) カルボキシル基(無水カルボキシル基を含む)を有しないラジカル重合性不飽和単量体から形成された重合度20～5000の高分子鎖セグメントと、カルボキシル基(無水カルボキシル基を含む)を有するラジカル重合性不飽和単量体を少なくとも40モル%含有するラジカル重合性不飽和単量体から形成された重合度20～5000の高分子鎖セグメントとを含有するABA型又はABAB型ブロック共重合体を95～5重量部。

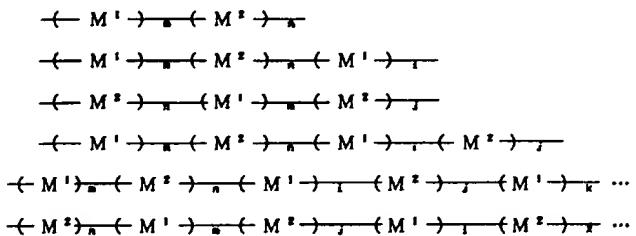
(b) アルカリ可溶性ポリフェノールを5～95重量部。

(c) ポジ型感光剤を1～100重量部。

本明細書に記載した「ABA型ブロック共重合体とは、ABA型ブロック共重合体のみならず、ABAB型やABABA…型のブロック共重合体をも含むものである。

また、本発明のAB型又はABA型ブロック共重合体は、いずれの高分子鎖セグメントがA(したがってまたB)であってもよい。

これらの各式で表わされる各ブロック共重合体は、いずれも本発明において使用できる共重合体である(式中のm, n, l, j, k, ℥はいずれも、20～5000の範囲内の重合度を表わす数である)。



本発明のブロック共重合体を構成する一方の成分である $\leftarrow M' \rightarrow_m$ セグメントは、カルボキシル基を有しないラジカル重合性不飽和単量体を重合させることにより形成されるが、その単量体としては、特開昭61-287915号公報及び特開昭64-26619号公報に記載されている単量体のうちの、カルボキシル基を含まないものは、いずれも使用できる。その単量体の具体例としては、アクリル酸エステル類(たとえばメチルアクリレート、ブ

チルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等)、メタクリル酸エステル類(たとえばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等)、その他のアクリル系若しくはメタクリル系化合物(たとえばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等)、ステレン系化合物(たとえばステレン、 $\alpha$ -メチルステレン等)、その他種々のビニル系化合物(たとえば酢酸ビニル、ビニルビロリドン等)、共役ジエン系化合物(たとえばブタジエン、イソブレシ等)などがあげられる。

また、本発明のブロック共重合体を構成する他の成分である前記の $\leftarrow M^2 \rightarrow$ セグメントはカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和单量体を少なくとも40モル%含有するラジカル重合性单量体を重合させることにより形成される。その单量体としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、ケイ皮酸等

ジル- $N$ -エチル-ジチオカーバメートなどがあげられる。

また、ABA型ブロック共重合体を与える二官能ジチオカーバメート開始剤としては、たとえば $N,N,N',N'$ -テトラメチルチウラムテトラスルトイド、 $N,N,N',N'$ -テトラエチルチウラムテトラスルトイド、[ $p$ -キシレンビス( $N,N$ -ジメチルジチオカーバメート)]などがあげられ、さらに三官能ジチオカーバメート化合物としては、たとえば1,2,3-トリス( $N,N$ -ジメチルジチオカーバミル)プロパンが、また四官能ジチオカーバメート化合物としては、たとえば[1,2,4,5-テトラキス( $N,N$ -ジエチルジチオカーバミルメチル)ベンゼン]などがあげられる。

また、本発明のブロック共重合体は、特開昭61-287915号公報に記載されているような、ポリメリックバーオキサイド又はポリメリックアゾ化合物を用いる方法によっても製造することができる。そのポリメリックバーオキサイドとしては、たとえば下記式で表わされる化合物があげられる(式

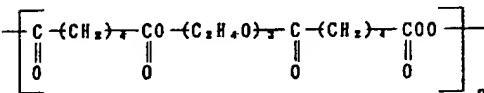
の不飽和一塩基酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸等の不飽和二塩基酸があげられる。

マレイン酸等の前記の不飽和二塩基酸の場合は、ラジカル重合では単独重合させることができないが、ステレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等の交互重合性单量体を混合することによって共重合させることができる。このような交互重合性单量体を混合して不飽和二塩基酸を共重合させて本発明の $\leftarrow M^2 \rightarrow$ セグメントを形成させるときには、その不飽和二塩基酸を少なくとも40モル%含有する单量体混合物を用いる必要がある。

本発明のブロック共重合体を製造する方法としては、特開昭64-26619号公報に開示されているような、ジチオカーバメート基を有する化合物を開始剤とする光重合法がある。

そのジチオカーバメート基を有する開始剤としては、AB型ブロック共重合体を与える一官能ジチオカーバメート化合物として、たとえば $n$ -ブチル- $N,N$ -ジメチルジチオカーバメート、ベン

中の $n = 4,5$ ).



しかし、ジチオカーバメート化合物を開始剤とする前者の方法の方が、ホモポリマーの副生が少ないので好ましい。

本発明における(b)アルカリ可溶性ポリフェノールとしては、フェノール類とアルデヒド類とを酸触媒を用いて重縮合させて得られるノボラック型ポリフェノール、又はヒドロキシ芳香族置換不飽和单量体を重合させて得られるポリフェノール等のうちのアルカリ可溶性のものがあげられる。

そのノボラック型ポリフェノールを製造するのに用いる原料フェノール類としては、フェノール、炭素数1~9のアルキル置換基を有する一価フェノール(たとえば $o$ -、 $m$ -若しくは $p$ -クレゾール、ブチルフェノール、キシレノール、ノニルフェノール等)、ハロゲン置換一価フェノール(たとえばクロロフェノール、プロモフェノール

等)、二価フェノール(たとえばレゾルシノール、カテコール、ハイドロキノン、2-メチルレゾルシノール、1,3-ジヒドロキシ-4-プロモベンゼン等)、ビスフェノール類(たとえば2,2-ビス(4-ヒドロキシジフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシジフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン等)などがあげられる。ビスフェノール類は、これを用いて得られるポリフェノールを用いた本発明のフォトレジスト組成物が柔軟性に優れているので、特に好ましい。

また、そのノボラック型ポリフェノールを製造するのに用いる原料のアルデヒド類としては、たとえばホルムアルデヒド、アルキルアルデヒド(たとえばアセトアルデヒド、プロピルアルデヒド等)、アリールアルデヒド(たとえばベンズアルデヒド等)、ヒドロキシ芳香族アルデヒド(たとえばサリチルアルデヒド、4-ヒドロキシベンズアルデヒド、バニリン、3-ブロモ-4-ヒド

としては、たとえばヒドロキノン、レゾルシン、クロログルシン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン等があげられ、またその水酸基を有する高分子化合物としては、たとえばフェノール系樹脂、ポリヒドロキシスチレン等があげられる。

本発明における(c)成分は、それを単独の化合物として本発明の組成物に配合できるほか、この(c)成分を(a)成分や(b)成分の水酸基に、前記のベンゾキノンジアジドスルホン酸クロリドや、ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドを反応させた状態のものにして配合することも可能である。この場合のナフトキノンジアジドスルホン酸クロリド等の反応割合は、(a)成分及び(b)成分の合計量100重量部に対して0.5~70重量部であって、かつ(a)成分及び(b)成分の合計水酸基に対して当量以下にするのが望ましい。

本発明のフォトレジスト組成物における各成分の配合割合は、(a)成分95~5重量部、好ま

ロキシベンズアルデヒド等)があげられる。ヒドロキシ芳香族アルデヒドは、これを用いて用いられるポリフェノールを用いた本発明のフォトレジスト組成物が感度が高いので、特に好ましい。

また、本発明における(b)アルカリ可溶性ポリフェノールを製造するための原料のヒドロキシ芳香族置換不飽和單量体としては、たとえばビニルフェノール、イソプロピルフェノール等があげられる。これらの單量体の重合は、常法により行なわせることができる。

本発明における(c)ポジ型感光剤としては、露光によって、より酸性の強い状態のものに変化するポジ型感光剤が適する。そのような感光剤としては、通常、1,2-キノンアジド化合物が用いられる。この化合物は、水酸基を有する低分子化合物若しくは高分子化合物に、ベンゾキノンジアジドスルホン酸クロリドや、ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドを反応させることによって容易に得られる。

この場合に用いる水酸基を有する低分子化合物

しくは90~10重量部に対して、(b)成分が5~95重量部、好ましくは10~90重量部であり、(c)成分が1~100重量部、好ましくは5~50重量部である。

本発明のフォトレジスト組成物には、前記の(a)~(c)成分のほかに、さらに他の成分を配合することができる。たとえば、接着性の向上等の目的で少量の他の樹脂を配合することができるし、可塑剤、顔料、染料、安定剤、光吸収剤などを添加することもできる。

また、本発明のフォトレジスト組成物には、機械的強度や耐薬品性等を向上させる目的で、本発明の組成物の作用効果を失なわせない範囲内の少量(たとえば20重量部以下)の架橋剤、たとえばエポキシ樹脂やジイソシアネート化合物を添加することができる。また、本発明の組成物を架橋させる目的で、(a)成分を形成せしめるための前記の単量体M<sup>1</sup>としてグリシジルメタクリレートや、グリシジルアクリレートを10重量部以下の量で用い、前記の単量体M<sup>2</sup>のカルボキシル基

と架橋反応させてもよい。また、前記の单量体  $M'$  としてジビニルベンゼンや、二価アルコールのジアクリル酸エステル若しくはジメタクリル酸エステルを10重量部以下用いて、架橋反応させることもできる。ただし、これらの手段を用いる架橋は、アルカリ現像液によって溶解若しくは膨潤させ、露光部分を容易に除去できる程度の架橋に止める必要があるのは、勿論である。

本発明のフォトレジスト組成物よりドライフィルムを形成させるには、その組成物を有機溶剤に溶解したものを支持体フィルムに塗布し、乾燥してフィルム状にする。その支持体フィルムとしては、たとえばポリアミド、ポリオレフィン、ポリエステル、各種のセルロース誘導体、各種のビニル系ポリマーなどのフィルムがあげられるが、特に透明なポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。支持体フィルム上に形成する組成物フィルムの厚さは、乾燥フィルムとして3~250  $\mu$ 、好ましくは5~80  $\mu$ である。このようにして支持体フィルム上に形成された本発明の組成物

た、露光前に支持体フィルムを剥がし、レジストフィルムに直接にマスクフィルムを重ねて露光する方法は、解像度をさらに向上できるので、好ましい。

そのアルカリ性現像液としては、たとえば炭酸ナトリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、リン酸ナトリウム水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウムやコリン等の有機アルカリ水溶液などがあげられる。

本発明のフォトレジスト組成物は、特定の構造を有するブロック共重合体をバインダー樹脂として用いたことにより、金属箔面への密着性に優れ、しかも室温よりやや高い温度でも粘着性を示さない。そのため、支持体フィルムを剥がしてレジストフィルムにマスクフィルムを直接に重ねて露光することが可能となり、バターンを忠実に露光できる。また、金属箔との密着性に優れ、膜強度が高く、かつ、耐エッチング性に優れているので、バターン精度を向上できる。

(実施例等)

フィルム（すなわちドライフィルム）の上に、支持体フィルムと同じような高分子物フィルムを保護フィルムとして貼り合わせることができる。その保護フィルムとしては、ポリエチレンフィルムが好ましい。

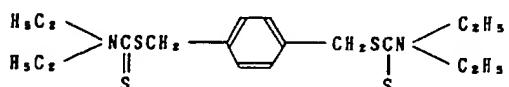
本発明のフォトレジスト組成物よりこのようにして形成されたドライフィルムを金属箔張り基板上に貼り合わせるには、まずその保護フィルムを剥がし、支持体フィルムを上にしてレジストフィルム面を金属箔上に重ね、ドライフィルムレジストが軟化するが変質しない程度の温度で金属面を加熱するか、又は熱ロールで加热加圧して接着させる。その加熱温度としては、通常50~180  $^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは80~160  $^{\circ}\text{C}$ の温度が用いられる。

本発明のドライフィルムフォトレジスト組成物を貼り合わせた金属箔張り基板に、ポジ用のバターンを描いたマスクフィルムを重ねて露光し、支持体フィルムを剥がしてから、アルカリ性の現像液で現像して露光部分のレジストを除去する。ま

以下に、共重合体合成例、ポリフェノール合成例、実施例及び比較例をあげて詳述するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

#### 共重合体合成例1

構造式



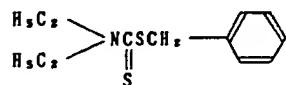
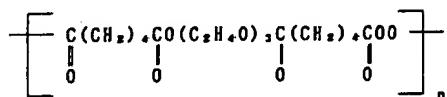
で表わされる *p*-キシリレンビス(*N,N*-ジエチルジチオカーバメート)2.0 g にアクリル酸ブチル368 g、ヒドロキシエチルアクリレート168 g を加えて溶解させ、バイレックスガラス製の1 l 容器に入れ、容器内の残存基体を充分に窒素ガス置換したのち密栓し、400 Wの紫外線ランプ(東芝ライテック社製 400 L 水銀ランプ)から15 cm離れた位置において、約10時間紫外線照射した。生成ポリマー量は528 g、そのゲルパーセンテージ・クロマトグラフィによる数平均分子量 ( $M_n$ ) が108,200、重量平均分子量 ( $M_w$ ) が201,000であった。

次いで、この生成ポリマー 270 g にアクリル酸 30 g 及びトルエン 300 g を加え、よく混合して溶解させたのち、前記と同一の条件で 10 時間紫外線照射して重合を行なわせた。その生成溶液を 20 l のヘキサンを用いて再沈でん法により精製し、さらに減圧乾燥した。生成ポリマー量は 288 g であり、その分子量は、前記の Mn が 120,000、Mw が 246,000 であった。また、このポリマーはブロック化率が 88.0 % であり、酸価が 78 であった。

このブロック共重合体は、ABA 型ブロック共重合体であり、ブロック A の重合度が 80 であり、ブロック B の重合度が 870 であった。

#### 共重合体合成例 2

アクリル酸ブチル 368 g、ヒドロキシエチルアクリレート 168 g を加えて溶解させ、次いで重合開始剤として構造式



で表わされるベンジル-N,N-ジエチルジチオカルバメート 0.6 g に、アクリル酸 n-ブチル 280 g、グリシジルメタクリレート 20 g を加えて溶解させ、バイレックスガラス製の 1 l フラスコに入れ、容器内の残存基体を充分に窒素ガスで置換したのち密栓し、400 W の紫外線ランプ（合成例 1 で用いたのと同じもの）を用いて 10 cm 離れた位置で約 10 時間紫外線照射した。生成樹脂の数平均分子量 Mn =  $6.8 \times 10^4$ 、重量平均分子量 Mw =  $1.22 \times 10^5$  であった。

この生成物に、さらに 2-エチルヘキシルアクリレート 100 g を加え、同様にして窒素置換後、紫外線照射を行った。その生成樹脂の Mn =  $8.4 \times 10^4$ 、Mw =  $1.60 \times 10^5$  であった。

この生成物に、トルエン 400 g を加え、さらにアクリル酸 60 g を加え、同様に窒素置換し、同様に紫外線照射してから、20 l のヘキサンを

で表わされる平均縮合度  $\bar{n} = 4.5$ 、理論活性酸素量 = 3.96、選定 10 時間半減期温度 63.5 ℃ のポリメリックパーオキサイド（特開昭61-287915 公報参照）30 g を加え、よく攪拌したのち、トルエン 1200 g の入ったフラスコに入れ、60 ~ 80 ℃ で 5 時間重合を行なわせた。

次いで、これにアクリル酸 60 g を加え、重合温度 70 ~ 85 ℃ で 10 時間重合を継続させた。この溶液に 36 l のヘキサンを用いて再沈でん法で精製し、ポリマーを減圧乾燥した。生成ポリマー量は 566 g であり、その Mn が 95,000、Mw が 294,000、ブロック化率が 63 %、酸価が 79 であった。

このブロック共重合体は A B 型ブロック共重合体であり、ブロック A の重合度が 690 であり、ブロック B の重合度が 130 であった。

#### 共重合体合成例 3

構造式

用いて再沈でん法で精製し、乾燥して樹脂 427 g を得た。この樹脂の Mn =  $9.2 \times 10^4$ 、Mw =  $1.99 \times 10^5$  であり、ブロック化率が 87 %、酸価が 101 であった。

この樹脂は A B 型ブロック共重合体であり、その A ブロックの重合度が 530 であり、その B ブロックの重合度が 140 であり、B' ブロックの重合度が 110 であった。

#### 共重合体合成例 4

アクリル酸ブチル 368 g、ヒドロキシエチルアクリレート 168 g、アクリル酸 60 g をトルエン 1200 g に溶解させ、9 g のアゾビスイソブチロニトリルを加えた。この溶液に窒素ガスを通して酸素を充分に窒素ガス置換した後、80 ℃ で 10 時間反応させた。

この溶液を 36 l のヘキサンを用いて再沈でん法で精製し、減圧乾燥した。

生成ポリマー量が 570 g、その Mn が 106,000、Mw が 329,000 であった。この樹脂はランダム共重合体であり、その酸価が 78 であった。

## ポリフェノール合成例A

メタクレゾール272.5 g とバラクレゾール

272.5 g を還流冷却器、攪拌器、温度計、滴下ロートを備えた反応器に加えた。次いで、37%ホルムアルデヒド水溶液239 g、シュウ酸二水和物7.3 g を水60 mlに溶解したものを加えてから、100℃で5時間反応させたのち、系内の温度を徐々に昇温し、かつ窒素気流下で生成水を留出させながら、200℃まで加熱した。さらに、5 mmHgまで減圧して揮発成分を除去し、生成物375 gを得た。その生成ポリフェノールの軟化点は115℃であった。

## ポリフェノール合成例B

o-クレゾール108 g 及びトリオキサン30 g をセパラブルフラスコに入れ、エチレングリコールモノエチルエーテル500 g を加えた。この混合物を100℃に加熱し、濃硫酸10 g を加え、110℃で5時間反応させた。反応終了後、炭酸ナトリウム38 g を含む3.6 lの水中に、強く攪拌しながらこの反応液を入れ、析出していく樹脂

(ポリフェノール) を濾過した。

この樹脂を水洗したのち減圧乾燥し、得られた樹脂をソックスレー抽出器に入れ、トリエンを用いて24時間抽出し、トルエンに可溶な成分(低分子量ノボラック樹脂)を除き、残った樹脂を減圧乾燥し、樹脂65 gを得た。この樹脂は、数平均分子量(Mn)が6,300、重量平均分子量(Mw)が12,300、Q値が1.95、顕微鏡法による軟化点が185℃であった。

## ポリフェノール合成例C

内容積500 mlの三つ口セパラブルフラスコに、m-クレゾール108 g、p-クレゾール43.2 g、及びビスフェノールA136.8 g (m-クレゾール/p-クレゾール/ビスフェノールAモル比=50/20/30) を仕込んだのち、37重量%ホルマリン水溶液146 g、シュウ酸1 g を加えた。次いで、攪拌しながらセパラブルフラスコを油浴で加熱して、内温を100℃にコントロールしながら、1時間30分反応させた。反応終了後、油浴温度を180℃に上げるととも

に5 mmHgに減圧して、水及び未反応物を除去した。次いで、生成した溶融ノボラック樹脂を室温に冷却し、264 g の樹脂を回収した。この樹脂(ポリフェノール)の軟化点は110℃であった。

## ポリフェノール合成例D

還流冷却器、攪拌器、温度計及び滴下ロートを備えた反応器内にm-クレゾール1296 g (12モル)、サリチルアルデヒド976 g (8モル)を入れ、内容物を攪拌しながら80℃に加熱した。滴下ロートから濃塩酸26 g をゆっくりと滴下し、激しく発熱しないようにコントロールしながら、100℃まで昇温し、100℃で3時間反応させた。

次いで、反応器の還流冷却器を冷却分離器に取替えて、系内を150℃まで昇温させ、さらに5 mmHgの減圧下で190℃まで加熱して、塩酸、水、未反応クレゾールを留去し、生成樹脂(ポリフェノール)1965 gを得た。この樹脂の顕微鏡法による軟化点は135℃であった。

## 実施例1及び2

合成例1又は2で得られたブロック共重合体6.5部(重量部、以下同様)、合成例Aで得られたポリフェノール3.5部及び2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン-ビス-(ナフトキノン-(1,2)-ジアジド-(2)-5-スルホネート)5部を、アセトンと酢酸エチルの同重量比混合溶剤160部に溶解させた。

得られた各溶液を、25 μのポリエチレンテレフタレートフィルム上に、ドクターブレードを用いてそれぞれ塗布し、100℃で5分間乾燥させて、厚さ25 μの塗膜を形成させた。さらにその上に保護フィルムとして25 μのポリエチレンフィルムをそれぞれのせて、ドライフィルムフォトレジストを製造した。

次いで、この各ドライフィルムフォトレジストのポリエチレンフィルムを剥離して、各鋼張り積層板の銅箔面に重ねてから、110℃に加熱したロールを用いて、ポリエチレンテレフタレート支持フィルムの上から押えて、銅箔上にレジストを密着させた。次いで、支持フィルムを剥がした各

フォトレジスト面に、ポジ型パターンを描いたマスクフィルムを重ねて、500Wの高圧水銀灯の光を40cmの上方から3分間照射して露光した。露光後、5%の水性トリソジウムフォスフエート溶液で現像して、露光した部分を溶解して除いて、パターンを形成させた。次いで、その積層板を45°ボーメの塩化第二鉄エッティング液でエッティングし、回路パターンを得た。レジスト層は、市販のストリッピング液（メタノールとジクロロメタンの10対90重量比混合溶剤）を用いて溶解・除去した。

この各実施例で得られたポジ型ドライフィルムフォトレジストの特性は表1に示すとおりであった。

#### 実施例3

ブロック共重合体として、合成例3で得られた樹脂を用い、そのほかは実施例1及び2と同様にしてドライフィルムレジスト組成物を製造し、そのドライフィルムを基板の銅箔に貼り付けたのち、140°Cで15分間加熱したところ、グリシジル

ステル化した。析出したNaClを濾過して除き、さらにヘキサン10%を用いて再沈殿法で精製した。

得られたナフトキノンジアジド含有ブロック共重合体樹脂75部に、合成例Aで得られたポリフェノール25部、アセトンと酢酸エチルの同重量比混合溶剤160部を加えて溶解させた。このフォトレジスト組成物を用い、そのほかは実施例1及び2と同様にして回路パターンを形成させた。そのフォトレジストの特性は表1に示すとおりであった。

#### 比較例1

合成例4で得られたランダム共重合体樹脂65部、合成例Aで得られたポリフェノール35部を用い、そのほかは実施例1及び2と同様にしてドライフィルムレジストを製造し、同様にして回路パターンを形成させた。そのレジストの特性は表1に示すとおりであった。

基とカルボキシル基との反応により、ゆるやかな架橋を起した。そのために、強い接着強度が得られ、実施例1～2と同様にして露光、現像したところ、アルカリ性現像液によるアンダーカットが防止できた。そのフォトレジストの特性は表1に示すとおりであった。

#### 実施例4～6

ブロック共重合体として、合成例1で得られた樹脂をいずれも用い、ポリフェノールとして合成例B～Dで得られた各ポリフェノールをそれぞれ用い、そのほかは実施例1及び2と同様にして積層基板上に回路パターンを形成させた。そのフォトレジストの特性は表1に示すとおりであった。

#### 実施例7

合成例1で得られたブロック共重合体樹脂200gをジオキサン400gに溶解させた。これにナフトキノン-（1,2）-ジアジド-（2）-5-スルホニルクロリド24gを加え、さらに炭酸ナトリウムの10%水溶液50gを加えて、樹脂中のヒドロキシエチル基をキノンジアジドスルホン酸エ

実施例1	耐エッチング 性（35°C）	耐溶性*（g/cm <sup>2</sup> ）	耐エッチング 液（70°C）	最小パターン幅** (μ)	
				250	80
7	×	600	○	35	35
6	○	590	○	15	15
5	○	600	○	25	25
4	○	620	○	20	20
3	○	650	○	35	35
2	○	500	○	35	35
1	○	600	○	35	35

## 表1の注：

測定法及び評価基準は下記のとおりである。

## ① 粘着性 (\* 1)

室内温度を35℃にして、レジストフィルム上にマスクフィルムを置き、露光操作後のマスクフィルムを調べ、下記の基準により評価した。

- ……マスクフィルムに汚染なし
- × ……マスクフィルムに汚染あり

## ② 密着性 (\* 2)

3cm幅の銅張り積層板にレジストフィルムを貼り、引張り試験機により引き剝がし強度を測定した。

## ③ 耐エッティング液性 (\* 3)

塩化第二鉄エッティング液(45°ボーメ)に70℃で1時間浸漬後のレジストフィルムを調べ、下記の基準により評価した。

- ……レジストフィルムにふくれ、割れ、剝離が全く認められない
- × ……レジストフィルムにふくれ、割れ、剝離が認められる

## ④ 最小パターン幅 (\* 4)

各実施例に記載の方法でレジストパターンを描いたときの、密着性よく、線の欠落のない良好なパターンが描けた最小の線幅で評価した。

表1の結果から明らかなように、各実施例のフォトレジストは、35℃の高い室内温度においても粘着性を示さず、マスクフィルムを汚染せず、銅箔との密着強度も高く、耐エッティング液性に優れ、ファインパターン回路が得られた。

## (c) 発明の効果

本発明のドライフィルムフォトレジスト組成物は、比較的高温下でも粘着性がなく、マスクフィルムを汚染しないし、支持体フィルムとの剝離性も良好である。しかも、柔軟性があり、銅張積層板の銅箔の凹凸によくなじんでしっかりとラミネートされ、浮きや空気の巻き込みを生じない。さらに、銅箔との密着性に優れ、耐エッティング液性にも優れているから、ファインパターンの回路を効率よく製作することができる。